

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-188938

⑤ Int.CI.
H 01 L 21/205
33/00

識別記号

府内整理番号
7739-5F
7733-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長法

② 特願 昭62-21126

② 出願 昭62(1987)1月31日

⑦ 発明者	真 部 勝 英	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畠1番地 豊田合成株式会社内
⑦ 発明者	岡 崎 伸 夫	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畠1番地 豊田合成株式会社内
⑦ 発明者	赤 崎 勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
⑦ 発明者	平 松 和 政	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
⑦ 発明者	天 野 浩	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
⑦ 出願人	豊田合成株式会社	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畠1番地
⑦ 出願人	名 古 屋 大 学 長	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
⑦ 代理人	弁理士 藤 谷 修	

明細書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法

2. 特許請求の範囲

有機金属化合物ガスを用いた窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法において、

サファイア基板のB面に窒化アルミニウムからなるバッファ層を成長させ、そのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) 薄膜を気相成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はサファイア基板上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を改善した気相成長方法に関する。

【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOCVD」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合

物半導体 ($\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) 薄膜をサファイア基板上に気相成長させることが研究されている。

この方法は、第7図に示すような気相成長装置を用いて実施される。その気相成長装置において、石英反応管7にはマニホールド6が接続されており、そのマニホールド6には、 NH_3 の供給系統Aと H_2 、 N_2 の供給系統Bと、有機金属化合物ガスのトリメチルガリウム(以下「TMG」と記す)の供給系統Cと、有機金属化合物ガスのトリメチルアルミニウム(以下「TMA」と記す)の供給系統Dと、ドーピング元素を含む反応ガス(以下単に「ドーパントガス」という)であるジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)の供給系統Eとが接続されている。また、石英反応管7の中には、高周波加熱用グラファイトセセプタ9が配設されており、そのセセプタ9上にはサファイア基板10が設置されており、そのサファイア基板10は、高周波コイル8により加熱される。各反応ガス及びキャリアガスは各供給系統からマニホ

ールド 6 で混合され、その混合ガスが石英反応管 7 に導かれサファイア基板 10 に吹き付けられることによりサファイア基板 10 上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜が成長する。

そして、各有機金属化合物ガスの混合比を変化させることにより、組成比を変化させたり、亜鉛をドープして絶縁性(Ⅰ型)の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜を形成することができる。

【発明が解決しようとする問題点】

従来の成長方法はサファイア基板の結晶成長に関与する主面は c 面が良いとされていた。ところが、サファイア基板の a 面に Al_xN のバッファ層を形成し、そのバッファ層の上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜を成長させると、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の結晶性が良くなることが判明した。

したがって基板の供給のし易い a 面を主面とするサファイアを基板にした青色の発光ダイオードを製造することができる。

【問題点を解決するための手段】

上記問題点を解決するための発明の構成は、有

6 と同心状に、第 2 反応ガス管 26 の内部に配設されている。その第 1 反応ガス管 25 は第 1 マニホールド 27 に接続され、第 2 反応ガス管 26 は第 2 マニホールド 28 に接続されている。そして、第 1 マニホールド 27 には NH_3 の供給系統 H とキャリアガスの供給系統 I と TMG の供給系統 J と TMA の供給系統 K とが接続され、第 2 マニホールド 28 にはキャリアガスの供給系統 I と DEZ の供給系統 L とが接続されている。

このような装置構成により、第 1 反応ガス管 25 の開口部 25a から、 NH_3 と TMG と TMA と H₂ との混合ガスが反応室 20 に流出し、第 2 反応ガス管 26 の開口部 26a から、DEZ と H₂ との混合ガスが反応室 20 に流出する。

N 型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、第 1 反応ガス管 25 だけから混合ガスを流出させれば良く、I 型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、第 1 反応ガス管 25 と第 2 反応ガス管 26 とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I 型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成す

る場合に化合物ガスを用いた窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法において、サファイア基板の a 面に窒化アルミニウムからなるバッファ層を成長させ、そのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; I=0 を含む) 薄膜を気相成長させたことである。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。第 1 図は気相成長装置の構成を示した断面図である。石英反応管 21 で囲われた反応室 20 では、セブタ 22 が操作棒 23 に支持されており、そのセブタ 22 は操作棒 23 によって位置の調整が行われる。また、セブタ 22 の主面 22a には、主面 24a の結晶面を a 面とするサファイア基板 24 が配設されている。尚、8 は高周波コイルであり、サファイア基板 24 を加熱するためのものである。

一方、反応室 20 のガスの流入側には、第 1 反応ガス管 25 と第 2 反応ガス管 26 とが配設されている。第 1 反応ガス管 25 は第 2 反応ガス管 2

る場合には、ドーパントガスである DEZ は第 1 反応ガス管 25 から流出する反応ガスとサファイア基板 24 の近辺の反応室 20a で初めて混合されることになる。そして、DEZ はサファイア基板 24 に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ にドーピングされ、I 型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ が得られる。この場合、第 1 反応ガス管 25 と第 2 反応ガス管 26 とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板 24 の付近の反応室 25a まで導かれるので、従来装置で生じるガスの導入管における DEZ と TMG 又は TMA との反応が抑制されるため、良好なドーピングが行われる。

尚、第 1 反応管 25 及び第 2 反応管 26 の開口部 25a 及び 26a とサファイア基板 24 との間隔は 10 ~ 60 μm に設定されるのが望ましい。また、セブタ 22 の反応ガスの流れる方向 X に対する傾斜角 θ は、45 度に構成されている。このように傾斜させることにより、セブタ 22 をガス流に対し直角に構成した場合に比べて良好な結

品が得られた。

次にこの気相成長装置を用いて、次の如く a 面を正面とするサファイア基板に GaN 薄膜を形成した。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した a 面を正面とする単結晶のサファイア基板 24 をセブタ 22 に接着する。次に、H₂ を 0.3 l / 分で、第 1 反応ガス管 25 及び第 2 反応ガス管 26 から反応室 20 に流しながら温度 1100°C でサファイア基板 24 を気相エッティングした。次に温度を 950 °C まで低下させて、第 1 反応ガス管 25 から H₂ を 3 l / 分、NH₃ を 2 l / 分、TMA を 7×10^{-3} モル / 分で供給して 1 分間熱処理した。この熱処理により AlN のバッファ層がサファイア基板 24 の上に約 0.1 μm の厚さに形成された。1 分経過した時に TMA の供給を停止して、サファイア基板 24 の温度を 970°C に保持し、第 1 反応ガス管 25 から H₂ を 2.5 l / 分、NH₃ を 1.5 l / 分、TMG を 1.7×10^{-3} モル / 分で 60 分間供給し、膜厚約 7 μm の GaN 薄膜を形成した。

明する。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した a 面を正面とする単結晶のサファイア基板 24 をセブタ 22 に接着する。次に、H₂ を 0.3 l / 分で、第 1 反応ガス管 25 及び第 2 反応ガス管 26 から反応室 20 に流しながら温度 1100°C でサファイア基板 24 を気相エッティングした。次に温度を 950 °C まで低下させて、第 1 反応ガス管 25 から H₂ を 3 l / 分、NH₃ を 2 l / 分、TMA を 7×10^{-3} モル / 分で供給して 1 分間熱処理した。この熱処理により AlN のバッファ層 30 が約 0.1 μm の厚さに形成された。1 分経過した時に TMA の供給を停止して、サファイア基板 24 の温度を 970°C に保持し、第 1 反応ガス管 25 から H₂ を 2.5 l / 分、NH₃ を 1.5 l / 分、TMG を 1.7×10^{-3} モル / 分で 60 分間供給し、膜厚約 7 μm の N 型の GaN から成る N 層 31 を形成した。次に、そのサファイア基板 24 を反応室 20 から取り出し、ホトエッティング及びスパッタリング等により膜厚 1000 Å 程度の SiO₂ 膜 32 をパターン形成した。

このようにして、形成された GaN 薄膜の表面の顕微鏡写真を第 2 図に示し、フォトルミネッセンスによる発光特性を第 4 図に示す。

一方、c 面 ((0001)) を正面とするサファイア基板にも、上記方法と同様にして、GaN 薄膜を成長させた。その薄膜表面の顕微鏡写真を第 3 図に示し、フォトルミネッセンスによる発光特性を第 5 図に示す。

顕微鏡写真から分るように、c 面のサファイア基板に成長させた GaN 薄膜に対し、a 面のサファイア基板に成長させた GaN 薄膜は、六角形の結晶が大きく且つ多く存在し、結晶性の良い六方晶が得られている。一方、フォトルミネッセンス強度による特性において、半値幅は c 面に成長させたものが 4.6 meV であり、a 面に成長させたものが 6 meV となっている。このことから、フォトルミネッセンス強度でみる限り、結晶性は c 面に成長させたものとほぼ同等である。

次にサファイア基板の a 面に GaN を結晶成長させて発光ダイオードを作成する方法について説

その後、このサファイア基板 24 を洗浄後、再度、セブタ 22 に接着し気相エッティングした後、サファイア基板 24 の温度を 970°C に保持し、第 1 反応ガス管 25 からは、H₂ を 2.5 l / 分、NH₃ を 1.5 l / 分、TMG を 1.7×10^{-3} モル / 分で 5 分間供給し、第 2 反応ガス管 26 からは、DEZ を 5×10^{-6} モル / 分で 5 分間供給して、I 型の GaN から成る I 層 33 を膜厚 1.0 μm に形成した。この時、GaN の露出している部分は、単結晶の I 型の GaN が成長し I 層 33 が得られるが、SiO₂ 膜 32 の上部には多結晶の GaN から成る導電層 34 が形成される。その後、反応室 20 からサファイア基板 24 を取り出し、I 層 33 と導電層 34 の上にアルミニウム電極 35、36 を蒸着し、サファイア基板 24 を所定の大きさにカッティングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極 35 は I 層 33 の電極となり、電極 36 は導電層 34 と極めて薄い SiO₂ 膜 32 を介して N 層 31 の電極となる。そして、I 層 33 を N 層 31 に対し正電位とすることにより、接合面から光が発

光する。

また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系の発光ダイオードを形成するには、N層31とI層33とを形成する場合に、第1反応管25からTMAを所定割合で流せば良い。例えば、第1反応ガス管25からサファイア基板24の温度を1105℃に保持し、H₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、TMAを 7.2×10^{-6} モル/分、TMGを 1.7×10^{-5} モル/分で供給し、第2反応ガス管26からDEZを 5×10^{-6} モル/分で供給することより、X=0.3のI型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系半導体薄膜が得られる。

【発明の効果】

本発明はサファイア基板のa面に窒化アルミニウムからなるバッファ層を成長させ、そのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; X=0を含む)薄膜を気相成長しているので、結晶性が良くなると共にサファイア基板の供給が容易となる。このため、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造が安価に行われる。

4. 図面の簡単な説明

F 28…第2マニホールド 30…バッファ層
31…N層 32…SiO₂膜 33…I層
34…導電層 35、36…電極 H…NH₃の供給系統 J…キャリアガスの供給系統 K…TMAの供給系統 L…DEZの供給系統

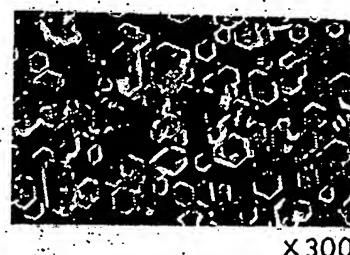
特許出願人 畠田合成株式会社
同 名古屋大学長
代理人 弁理士 須谷 慎

第1図は本発明方法を実施する一つの気相成長装置の構成を示した構成図。第2図は正面の結晶面をa面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜の表面組織を示す顕微鏡写真。第3図は正面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜の表面組織を示す顕微鏡写真。第4図は正面の結晶面をa面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜のフォトoluminescence強度特性を示した測定図。第5図は正面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜のフォトoluminescence強度特性を示した測定図。第6図は正面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させた発光ダイオードの構成を示した構成図。第7図は従来の気相成長装置の構成を示した構成図である。

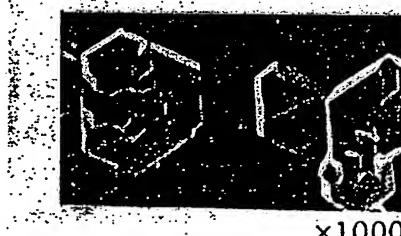
7…石英反応管 8…高周波コイル 9…セブタ 10…サファイア基板 20…反応窓 21…石英反応管 22…セブタ 23…制御棒 24…サファイア基板 25…第1反応ガス管 26…第2反応ガス管 27…第1マニホールド

第2図

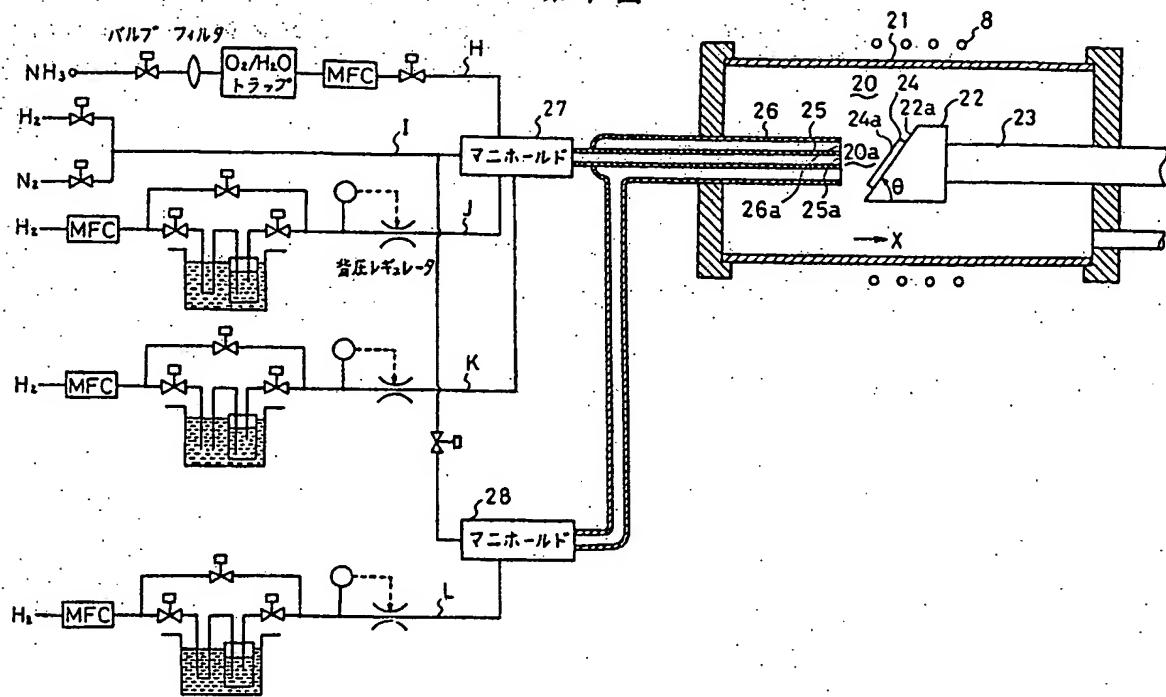
(a)



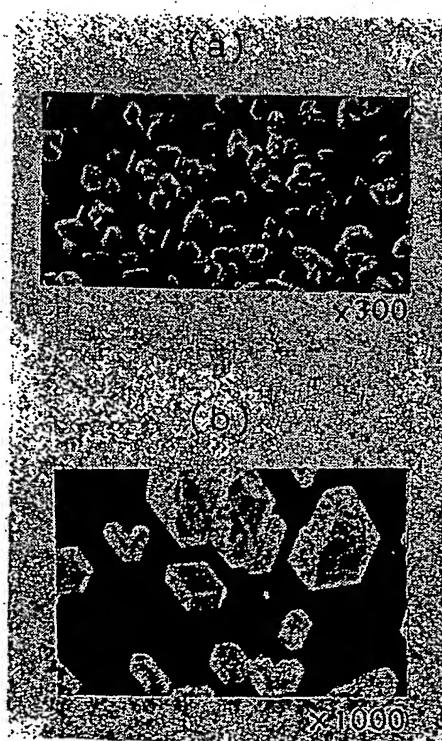
(b)



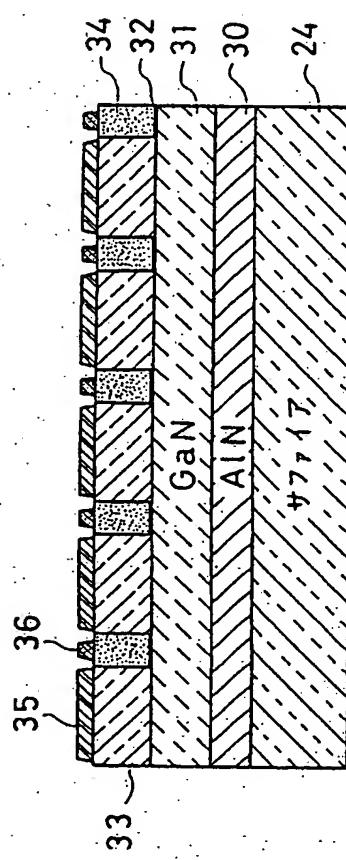
第1図



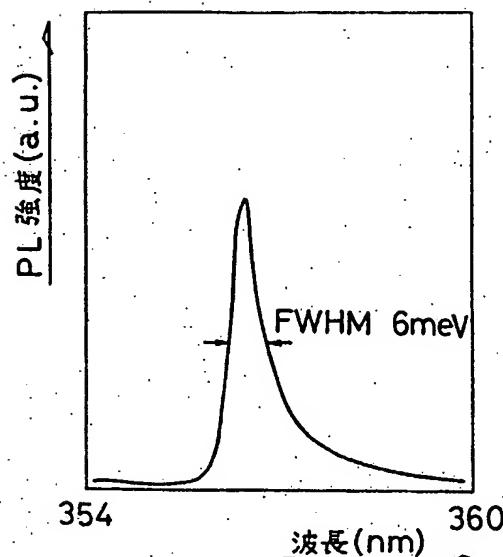
第3図



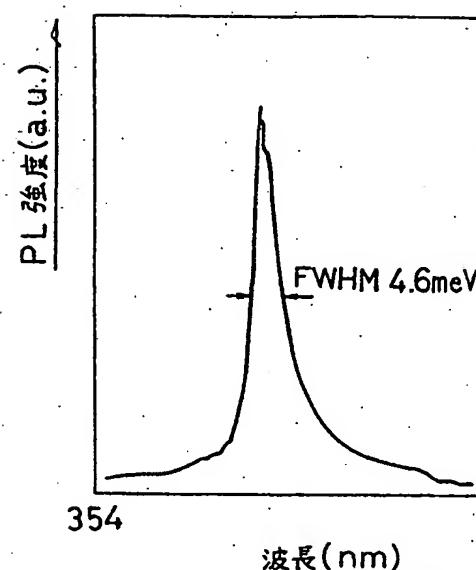
第6図



第4図



第5図



第7図

